

## 明 細 書

## A g系スパッタリングターゲット及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明はスパッタリング法によってA g系薄膜を形成するのに有用なA g系スパッタリングターゲット及びその関連技術に関するものである。

## 背景技術

- 10 純A gやA g合金などのA g系薄膜は、反射率や透過率が高く消衰係数が低いなど光学的特性に優れており、熱伝導率が高く熱的特性にも優れ、電気抵抗率が低く電気的特性にも優れ、さらには優れた表面平滑性も有するため、光情報記録媒体の反射膜や半透過反射膜や熱拡散膜、フラットパネルディスプレイの反射電極膜や配線膜、熱線反射／遮蔽窓ガラスのL o w-E膜、電磁波シールドのシー  
15 ルド膜などに広く適用されている。

- このようなA g系薄膜は、例えば、A g系スパッタリングターゲットをスパッタリングすることによって製造される。そして該A g系スパッタリングターゲットについては、多数の改善検討が試みられている（例えば、特開平9-3 2 4 2 6 4号及び特開2 0 0 0-2 3 9 8 3 5号）。すなわち特開平9-3 2 4 2 6 4号  
20 は、0. 1～2. 5 a t %の金と0. 3～3 a t %の銅を含有させた銀合金（若しくは銀ベース複合金属）でスパッタリングターゲットを構成すれば、スパッタリング時の酸素などガス雰囲気による悪影響（可視域の短波長側の光透過率・光反射率の低下）を防止できることを報告している。また、特開2 0 0 0-2 3 9 8 3 5号は、A gスパッタリングターゲットにおいて、（（1 1 1）+（2 0  
25 0））／（2 2 0）面配向比を2. 2 0以上とすればスパッタレートを上げることができ、薄膜の生産効率を高めることができるとしている。

## 発明の開示

（発明が解決しようとする技術的課題）

またA g系薄膜には、優れた光学的・熱的・電気的特性と表面平滑性だけではなく、膜面方向における膜厚や成分組成などの均一性にも優れていることが求められる。例えばA g系薄膜を片面二層構造の読出専用型DVD (Digital versatile Disc) における半透過反射膜として使用する場合、膜厚が10～20 nm程度と非常に薄いため、膜厚や成分組成などの膜面内均一性が、反射率や透過率等の光学的特性に大きな影響を与え、読出専用型DVDの信号再生性能を大きく左右する。また追記型や書換型のDVDでは、信号記録のために記録膜にレーザー照射した時に熱が発生し、この熱は追記型DVDや書換型DVDの信号記録性能を大きく左右するものであり、この熱を速く放熱させる必要がある。従ってこれら追記型又は書換型のDVDの反射膜としてA g系薄膜を使用する場合には、反射率と熱伝導率が高いこと、しかも膜面方向で均一であることが要求される。そしてDVDに限らず、次世代の光情報記録媒体についても、同様の特性が要求されることが予想される。

そこで本発明者らは、膜厚及び成分組成が膜面方向で均一な薄膜を形成するために種々の検討を重ねており、そのような特性を有する薄膜を形成するのに有用なスパッタリングターゲットを出願している（特願2002-183462号、特願2002-183463号）。特願2002-183462号に関する発明では、A g合金スパッタリングターゲットの製造工程（ casting時の冷却速度、熱間加工時の加工率、冷間加工時の加工率、冷間加工後の熱処理温度など）を制御することによって、A g合金スパッタリングターゲットの金属組織を制御している。例えば平均結晶粒径を100  $\mu\text{m}$ 以下、最大結晶粒径を200  $\mu\text{m}$ 以下に制御している。そしてA g合金スパッタリングターゲットの結晶粒径を微細にすれば薄膜の膜厚や成分組成などを均一にできることを確認している。また特願2002-183463号に関する発明では、A g合金スパッタリングターゲットの製造工程（冷間加工時の加工率、冷間加工後の熱処理温度など）を制御し、該熱処理における再結晶化を利用して結晶配向を均一にすることによって、A g合金スパッタリングターゲットの結晶配向を制御している。具体的にはX線回折ピーク強度比のばらつきを20%以下に制御している。そしてX線回折ピーク強度比のスパッタリング面方向のばらつきを抑制すれば、薄膜の膜厚を均一にできることを

確認している。

なおこれら特願2002-183462号及び特願2002-183463号の発明では、Ag合金鋳塊を圧延した後、該圧延板を丸抜き切断することによってAg合金スパッタリングターゲットを製造している。

- 5       ところでスパッタリングターゲットは、その使用開始から終了に至るまで、一貫して高品質の薄膜を形成できることが望ましい。すなわち上述のようにして薄膜の膜厚や成分組成を膜面方向で均一にできるスパッタリングターゲットが得られるとしても、そのような薄膜の優れた特性がスパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、常に維持されていることが望ましい。しかも薄膜の膜厚や成分組成の膜面均一性そのものもさらに高めることが望ましい。
- 10

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、スパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、継続して、膜厚の膜面方向均一性に優れた薄膜を安定して形成することができるAg系スパッタリングターゲットに関する技術を提供することにある。

- 15       また本発明の目的は、Ag合金薄膜を形成する場合であっても、スパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、継続して、成分組成の膜面方向均一性に優れた薄膜を安定して形成することができるAg系スパッタリングターゲットに関する技術を提供することにある。

- 20       本発明の他の目的は、膜厚や成分組成の膜面方向均一性がさらに高められた薄膜を得ることのできるAg系スパッタリングターゲットに関する技術を提供することにある。

#### (その解決方法)

- 25       本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、Ag系円柱体（鋳塊、熱間加工体など）を、該円柱形態を維持しながら軸方向に冷間で鍛伸した後、得られる鍛伸体を円柱形態を維持しながら軸方向に冷間で据え込み、得られる円柱状冷間加工体を熱処理した後で輪切り切断することによってAg系スパッタリングターゲットを製造すると、結晶粒径、結晶配向（X線回折ピーク強度比）などをスパッタリングターゲットのスパッタリング面方向及び厚さ方向の両方で均一に揃えられること（すなわち結晶粒径の3次元ばらつき及びX線回折

ピーク強度比の3次元ばらつきを抑制できること)、そしてこのようなAg系スパッタリングターゲットを用いて薄膜を形成すると、スパッタリングターゲットの使用開始時から使用終了時まで、薄膜の膜厚が膜面方向で均一となり、また成分組成も膜面方向で均一となることを見出し、しかもこれら膜厚や成分組成の膜面均一性が著しく高められることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の第1の態様は、Ag系スパッタリングターゲットであって、結晶粒径の3次元ばらつきが18%以下であり、

前記結晶粒径の3次元ばらつきの測定は、

前記スパッタリングターゲットをスパッタリング開始面に対して平行な面で切断して複数のスパッタリング面を露出させ、

前記露出させたスパッタリング面毎に複数箇所を選択し、

全ての前記露出させたスパッタリング面の全ての前記選択箇所の結晶粒径Dを以下のi) からiv) により測定し、

i) 前記選択箇所の光学顕微鏡写真(倍率: 50~500倍)を撮影し、

ii) 得られた写真に格子状に4本以上の複数本の直線を引き、

iii) これらの直線上にある結晶粒界の数nを調べ、直線毎に以下の式に基づいて結晶粒径d(単位:  $\mu\text{m}$ )を算出し、

$$d = L / (n \cdot m)$$

L: 前記直線の長さ

n: 前記直線上の結晶粒界の数

m: 前記光学顕微鏡写真の倍率

iv) 前記複数本の直線について求めた前記結晶粒径dの平均値である該選択箇所の結晶粒径Dを算出し、

全ての前記露出されたスパッタリング面の全ての前記選択箇所の前記結晶粒径Dの測定結果に基づいて、以下の式により値A1及び値B1を算出し、

$$A1 = (D_{\max} - D_{\text{ave}}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$B1 = (D_{\text{ave}} - D_{\min}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$D_{\max}$ : 全選択箇所の結晶粒径Dの最大値

$D_{\min}$ : 全選択箇所の結晶粒径Dの最小値

$D_{ave}$  : 全選択箇所の結晶粒径  $D$  の平均値

かつ、これら値  $A_1$  及び値  $B_1$  のうち大きい方を前記結晶粒径の 3 次元ばらつきとして選択する

$A_g$  系スパッタリングターゲットを提供する。

5 前記平均結晶粒径  $D_{ave}$  は通常  $100\ \mu\text{m}$  以下であり、前記最大結晶粒径  $D_{max}$  は通常  $120\ \mu\text{m}$  以下である。

また、本発明の第 2 の態様は、 $A_g$  系スパッタリングターゲットであって、  
X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) の 3 次元ばらつきが 35% 以下であり、  
前記 X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) の 3 次元ばらつきの測定は、

10 前記スパッタリングターゲットをスパッタリング開始面に対して平行な面で切断して複数のスパッタリング面を露出させ、

前記露出させたスパッタリング面毎に複数箇所を選択し、

全ての前記露出させたスパッタリング面の全ての前記選択箇所における  $A_g$  の X 線回折ピーク強度 (counts per second) を測定し、

15 各選択箇所について、最も大きい  $A_g$  の X 線回折ピーク強度  $X_1$  の 2 番目に大きい  $A_g$  の X 線回折ピーク強度  $X_2$  に対する比である X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) を算出し、

全ての前記露出させたスパッタリング面の全ての前記選択箇所における前記 X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) に基づいて、以下の式により値  $A_2$  及び値  $B$

20  $2$  を計算し、

$$A_2 = (R_{max} - R_{ave}) / R_{ave} \times 100 (\%)$$

$$B_2 = (R_{ave} - R_{min}) / R_{ave} \times 100 (\%)$$

$R_{max}$  : 全選択箇所の X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) の最大値

$R_{min}$  : 全選択箇所の X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) の最小値

25  $R_{ave}$  : 全選択箇所の X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) の平均値

かつ、これら値  $A_2$  及び値  $B_2$  のうち大きい方を前記 X 線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) の 3 次元ばらつきとして選択する、

ことを特徴とする、 $A_g$  系スパッタリングターゲットを提供する。

本発明の  $A_g$  系スパッタリングターゲットは、円板形状であるのが望ましく、

希土類金属を含有するA g合金で形成されていてもよい。希土類金属の含有量は、例えば5原子%以下（0原子%を含まない）である。

本発明のA g系スパッタリングターゲットは、A g系円柱体（铸塊、熱間加工体など；なお冷間鍛造を複数回行う場合には冷間加工体も含む）を円柱形態を維持しながら軸方向に冷間で鍛伸する工程と、得られた鍛伸体を円柱形態を維持しながら軸方向に冷間で据え込む工程とからなる冷間鍛造を1回又は複数回行い、得られる円柱状冷間加工体を熱処理した後、輪切り切断することにより製造できる。

本発明には、上記A g系スパッタリングターゲットをスパッタリングするA g系薄膜の製造方法も含まれる。

（従来技術より有効な効果）

本発明のA g系スパッタリングターゲットによれば、結晶粒径や結晶配向（X線回折ピーク強度比）が3次元的に均一に揃っているため、スパッタリングターゲット使用開始から終了に至るまで、継続して、膜厚の膜面方向均一性に優れた薄膜を安定して形成することができる。またスパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、継続して、成分組成の膜面方向均一性を高めることもできる。

#### 図面の簡単な説明

本発明の他の目的及び特徴は、添付図面を参照した好適な実施形態に関する以下の説明により明らかとなる。

図1は結晶粒径の3次元ばらつきと、成分組成ばらつき及び膜厚変動量との関係を示すグラフである。

図2はX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきと、成分組成ばらつき及び膜厚変動量との関係を示すグラフである。

図3は結晶粒径の測定方法の一例を説明するための概念図である。

図4 A、図4 Bは本発明のスパッタリングターゲットの製造方法の一例を説明するための概念図である。

図5 A、図5 B、図5 Cは実験例3のスパッタリングターゲットの製造方法を

説明するための概略斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のA g系スパッタリングターゲットは、結晶粒径及び結晶配向の少なくとも一方が、板面（スパッタリング面）方向のみならず板厚方向にも均一に揃っている点に、すなわち3次元的に均一である点に特徴を有している。このようなスパッタリングターゲットは、膜厚が（及びA g合金の場合には成分組成も）膜面方向で均一なA g系薄膜を形成することができ、しかもスパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、膜厚（及び成分組成が）膜面方向で均一なA g系薄膜を継続して安定して形成することができる。さらには膜厚や成分組成の均一性を著しく高めることができる。

このような本発明の特徴をより定量的に説明すると、次の通りである。すなわち本発明のA g系スパッタリングターゲットは、後述する方法によって求められる「結晶粒径の3次元ばらつき」及び「X線回折ピーク強度比の3次元ばらつき（結晶配向の3次元ばらつきに相当する）」の少なくとも一方が抑制されている。そしてスパッタリングターゲットの結晶粒径の3次元ばらつきと、得られる薄膜の膜面均一性（膜厚の膜面方向変動量、成分組成の膜面方向ばらつき）との関係を図1に示し、スパッタリングターゲットのX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきと、得られる薄膜の膜面均一性（膜厚の膜面方向変動量、成分組成の膜面方向ばらつき）との関係を図2に示した。なお図1及び図2では、スパッタリングターゲットの使用を継続したときに、薄膜の膜面均一性がどのように変動するかも併せて示し、深さ2 mmのスパッタリング面から得られる薄膜の膜面均一性については黒丸又は白丸で示し、深さ5 mmのスパッタリング面から得られる薄膜の膜面均一性については黒三角又は白三角で示し、深さ8 mmのスパッタリング面から得られる薄膜の膜面均一性については黒四角又は白四角で示した（黒は成分組成のばらつきを示し、白は膜厚の変動量を示す）。

図1及び図2より明らかなように、結晶粒径の3次元ばらつきが約20%程度のとき、またX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきが約40%程度のとき、スパッタリング面の深さにかかわらず薄膜の成分組成のばらつき及び膜厚の変動量

が大きくなってしまいます。具体的には成分組成のばらつきは20%程度に達しており、膜厚の変動量も-14%程度に達している。これに対して、結晶粒径の3次元ばらつきやX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきを抑制すると、スパッタリング面の深さにかかわらず薄膜の成分組成のばらつき及び膜厚の変動量を小さくすることができる。

結晶粒径及びX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきは小さい程望ましく、薄膜の目標特性に応じて適宜設定することができるが、例えば結晶粒径の3次元ばらつきは、18%以下程度、好ましくは15%以下程度、さらに好ましくは10%以下程度（例えば9%以下程度）、特に8%以下程度とする。なお下限は特に限定されるものではないが、例えば3%程度である。

またX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきは、35%以下程度、好ましくは30%以下程度、さらに好ましくは20%以下程度（例えば17%以下程度）、特に15%以下程度とする。なお下限は特に限定されるものではないが、例えば5%程度である。

前記結晶粒径の3次元ばらつきは、次のようにして求める。まずスパッタリングターゲットをスパッタリング面と平行する面で切断して複数のスパッタリング面を露出させ、露出したスパッタリング面毎に複数箇所を選択し、全てのスパッタリング面の全ての選択箇所の結晶粒径を測定する。なおスパッタリング面はより多く露出させた方が正確な3次元ばらつきを求めることができ、通常、厚さ2～3mm間隔でスパッタリング面を露出させる。また各スパッタリング面での選択箇所もより多くする方が正確な3次元ばらつきを求めることができ、通常、スパッタリング面10000mm<sup>2</sup>当たり1.0～1.5箇所程度を選択する。

結晶粒径は、下記手順1)～4)に従って測定する。

手順1) 選択箇所の光学顕微鏡写真を撮影する。なお顕微鏡倍率は結晶粒径に合わせて適宜設定すればよい。最適な顕微鏡倍率については後述するが、顕微鏡倍率は、通常、50～500倍程度に設定する。

手順2) 得られた写真21に井桁状ないしは格子状に4本以上の直線を引く（図3参照）。詳細には、図において水平方向に延びる互いに平行な2本の直線 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ と、図において垂直方向に延びて直線 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ と直交する2本の直



線 $\beta 1$ ,  $\beta 2$ を引く。なお直線の数が多い程正確に3次元ばらつきを求めることができる。

手順3) 該直線上にある結晶粒界の数 $n$ を調べ、各直線ごとに下記式に基づいて結晶粒径 $d$  (単位:  $\mu\text{m}$ ) を算出する。

$$5 \quad d = L / (n \cdot m)$$

(式中、 $L$ は写真21上での直線の長さを示し、 $n$ は直線上の結晶粒界の数を示し、 $m$ は光学顕微鏡写真の倍率を示す)

手順4) 複数本の直線それぞれから求めた結晶粒径 $d$ の平均値を該選択箇所の結晶粒径 $D$ とする。直線 $\alpha 1$ ,  $\alpha 2$ ,  $\beta 1$ ,  $\beta 2$ に対応する結晶粒径の平均値を $d$   
10  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ,  $d_4$ とすると、選択箇所の結晶粒径 $D$ は以下の式で表される。

$$D = (d_1 + d_2 + d_3 + d_4) / 4$$

そして全ての箇所の結晶粒径(数値)に基づいて下記値 $A_1$ 及び値 $B_1$ を算出し、これら値 $A_1$ 及び値 $B_1$ のうち大きい方を結晶粒径の3次元ばらつきとする。

$$A_1 = (D_{\max} - D_{\text{ave}}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$15 \quad B_1 = (D_{\text{ave}} - D_{\min}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

(式中、 $D_{\max}$ は全選択箇所の結晶粒径のうち最大のものを示し、 $D_{\min}$ は最小のものを示し、 $D_{\text{ave}}$ は平均値を示す)

なお最適な顕微鏡倍率 $m$ は、以下の条件を満足するものである。すなわち上記  
手順2) 及び3) のようにして写真に直線を引いてこの直線上にある結晶粒界の  
20 数を調べるときに、直線長さ $L = 100 \text{ mm}$ あたりの結晶粒界の数 $n$ が約20個  
程度となるような顕微鏡倍率 $m$ を設定するのが最適である。例えば平均結晶粒径  
 $D_{\text{ave}}$ が約 $10 \mu\text{m}$ 程度であれば最適な顕微鏡倍率 $m$ は約200～500倍程度で  
あり、平均結晶粒径 $D_{\text{ave}}$ が約 $20 \mu\text{m}$ 程度であれば最適な顕微鏡倍率 $m$ は約10  
0～400倍程度であり、平均結晶粒径 $D_{\text{ave}}$ が約 $100 \mu\text{m}$ 程度であれば最適な  
25 顕微鏡倍率 $m$ は約50～100倍程度である。平均結晶粒径 $D_{\text{ave}}$ が $100 \mu\text{m}$ 程  
度を超える場合には、顕微鏡倍率 $m$ は50倍程度とすればよい。

またX線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )の3次元ばらつきは、次のようにして求める。

まず前記結晶粒径の場合と同様にして、複数のスパッタリング面からそれぞれ複

数の測定箇所を選択する。そして各箇所におけるA gのX線回折ピーク強度 (count per second) を測定することによって各選択箇所毎にA gのX線回折ピーク強度 $X_1$ と2番目に大きいA gのX線回折ピーク強度 $X_2$ との比( $X_2/X_1$ )を算出する。全ての箇所のX線回折ピーク強度比(数値)に基づいて、結晶  
5 粒径の場合と同様の値を算出し(具体的には下記値A 2及び値B 2を算出し)、これら値A 2及び値B 2のうち大きい方をX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきとする。

$$A\ 2 = (R_{\max} - R_{\text{ave}}) / R_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$B\ 2 = (R_{\text{ave}} - R_{\min}) / R_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

- 10 [式中、 $R_{\max}$ は全選択箇所のX線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )のうち最大のものを示し、 $R_{\min}$ は最小のものを示し、 $R_{\text{ave}}$ は平均値を示す]

本発明のA g系スパッタリングターゲットは、前記平均結晶粒径 $D_{\text{ave}}$ 及び/又は前記最大結晶粒径 $D_{\max}$ が小さい程、望ましい。これらの値が小さい程、薄膜における膜厚や成分組成の均一性(膜面方向の均一性、及び膜形成過程における継続  
15 的な均一性)をさらに高めることができる。

平均結晶粒径 $D_{\text{ave}}$ は、例えば100 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは50 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは30 $\mu\text{m}$ 以下、特に20 $\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。最大結晶粒径 $D_{\max}$ は、例えば120 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは70 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは40 $\mu\text{m}$ 以下、特に25 $\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。

- 20 スパッタリングターゲットの形状は特に限定されず、公知の種々の形状のものとすることができるが、円板形状であるのが特に望ましい。このような円板形状のスパッタリングターゲットは、結晶粒径及び/又は結晶配向(X線回折ピーク強度比)が円板面(スパッタリング面)方向及び板厚方向の両方で均一に揃うこととなる。そして円板面方向に結晶粒径及び/又は結晶配向が揃っていると、ス  
25 パッタリングされるA gの(及びA g合金の場合には合金元素も)出射分布が均一となり、基板上に形成されるA g系薄膜の膜厚の(及びA g合金の場合には成分組成も)膜面方向の均一性が良好となる。しかも板厚方向においても結晶粒径及び/又は結晶配向が均一に揃っているため、A g系スパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、継続して、膜厚の(及びA g合金の場合には成

分組成も)膜面方向均一性に優れたA g系薄膜を安定して形成することができる。

本発明のスパッタリングターゲットは、A g系である限り成分は特に限定されず、純A gスパッタリングターゲットであってもよく、A g合金スパッタリングターゲットであってもよい。特にA g合金が、希土類金属を含有するA g合金である場合、本発明は、以下のような作用効果も奏している。すなわちA g合金ス  
5 パッタリングターゲットは、例えば、合金元素を配合したA gを溶解鑄造し、得られた鑄塊を圧延・鍛造等することによって製造することができる。ところが希土類金属は酸化されやすい特徴を有しているため、希土類金属の酸化物が鑄塊表面に生成しやすくなる。そしてこの鑄塊を圧延する場合、圧延前に該酸化物を切  
10 削等によって完全に除去しておかなければ、該酸化物が圧延面(スパッタリングターゲットのスパッタリング面に相当する面)に埋め込まれてしまう。該酸化物をかみ込んだままのスパッタリングターゲットを用いて薄膜を形成すると、薄膜に該酸化物からの不純物が混入し、剥離や凝集等の劣化が生じてしまう。ところが本発明では、後述するような特別の加工方法を採用しており、この方法でスパ  
15 ッタリングターゲットを製造する場合には加工前に希土類金属の酸化物を完全には除去できなくても、酸化物がスパッタリング面に埋め込まれるのを抑制できる。

前記希土類金属としては、S c、Y、ランタノイド(L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u)などが挙げられる。希土類金属の含有量は、例えば、5原子%以下(0原子%を含まない)程度、好ましくは3原子%以下程度、さらに好ましくは1原子%以下程度である。

また前記A g合金スパッタリングターゲットは、2元系(例えば、A gと希土類金属からなる2元系)であってもよく、3元系以上[例えば、A gと希土類金属と他の金属(例えばC u)からなる3元系など]であってもよい。

25 A g系スパッタリングターゲットの厚さは特に限定されないが、例えば、3～35mm程度であり、5～30mm程度であることが多い。

次に本発明のA g系スパッタリングターゲットの製造方法を、図4に基づいて説明する。この図示例の方法では、A g(又はA g合金)を溶解及び鑄造することによって得られる円柱状のA g系鑄塊1を熱間で鍛伸10することによって軸

方向に伸ばしており、得られる鍛伸体 2 は円柱形態を維持している。次いで該鍛伸体 2 を熱間の据え込み 1 1 によって軸方向に縮めており、得られる圧縮体 3 もまた円柱形態を維持している。このような鍛伸作業 1 0 及び据え込み作業 1 1 からなる鍛造作業 1 2 (図 4 (a)) を熱間で 1 回又は複数回行った後、冷間でも前記鍛造作業 1 2 を 1 回又は複数回行い、熱処理した後、図 4 (b) に示すように円柱状冷間加工体 5 を輪切り切断することによって、A g 系スパッタリングターゲット 6 を製造している。

このような方法で製造すれば、結晶粒径の 3 次元ばらつき、X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきなどを小さくでき、平均結晶粒径  $D_{ave}$ 、最大結晶粒径  $D_{max}$  なども小さくできる。しかも円柱状冷間加工体を輪切り切断しているため、板状加工体から円板を丸抜き切断する場合にくらべてターゲットを歩留まりよく製造できる。なお輪切り切断の切り代を考慮すると、スパッタリングターゲットの板厚をある程度厚く (例えば 10 mm 以上と) した方が、歩留まり向上効果は大きくなる。

前記製造工程において、結晶粒径や X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきを小さくするために特に効果があるのは、鍛伸と据え込みからなる冷間鍛造を 1 セット以上行った後で熱処理する点にある。鍛伸と据え込みからなる冷間鍛造によって円柱状冷間加工体に加工ひずみを均一に導入することができ、熱処理によって円柱状冷間加工体を均一に再結晶化させることができる。

鍛伸と据え込みからなる冷間鍛造は、以下の式で定義される鍛錬比を大きくする程、効果的である。すなわち鍛錬比が大きいほど、結晶粒径及び X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきを小さくすることができ、さらには結晶粒径自体 (平均結晶粒径  $D_{ave}$ 、最大結晶粒径  $D_{max}$  など) を小さくすることもできる。以下の式中の符号は図 4 に示す。

鍛錬比 = (鍛伸の鍛錬比 × 据え込みの鍛錬比)

鍛伸の鍛錬比 = 円柱状加工体の円柱方向の鍛伸後の長さ  $t_2$  / 鍛伸前の長さ  $t_1$

据え込みの鍛錬比 = 円柱状加工体の円柱方向の据え込み前の長さ  $t_2$  / 据え込み後の長さ  $t_3$

なお鍛伸と据え込みとからなる鍛造を複数セット行う場合には、各セットごとに求まる鍛錬比を全て掛け合わせて、トータルの鍛錬比を求める。

前記鍛錬比（鍛伸と据え込みとからなる冷間鍛造を複数セット行う場合には、トータルの鍛錬比）は、例えば、1～10程度、好ましくは2～9程度、さらに  
5 好ましくは3～8程度の範囲から選択できる。

鍛伸と据え込みからなる冷間鍛造の繰り返し数は特に限定されず、1回であっても複数回であってもよいが、前記鍛錬比を高める観点からは、繰り返し数を多くするのが望ましい。

熱間鍛造における加熱温度は、通常行われている範囲から選択でき、例えば  
10 00～750℃程度で行うのが望ましい。熱処理温度は、例えば500～600℃程度、好ましくは520～580℃程度の範囲から選択できる。

本発明のAg系スパッタリングターゲットは、例えばDCスパッタリング法、RFスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、反応性スパッタリング法等のいずれのスパッタリング法にも適用でき、厚さ約2～500nmのAg系  
15 薄膜を形成するのに有効である。

得られる薄膜は、膜厚、成分組成などが膜面方向に均一となる。従って例えばDVDなどの光情報媒体の半透過反射膜や反射膜として利用したとき、信号の記録／再生性能を高めることができる。

#### （実施例）

20 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

#### 1) スパッタリングターゲット

25 以下の実験例で得られたスパッタリングターゲット（厚さ10mm）の物性は、下記の方法に従って求めた。

#### 〔結晶粒径〕

スパッタリングターゲットのスパッタリング面の光学顕微鏡写真（実験例1，4，7では倍率200倍、他の実験例では倍率50倍）を撮影し、得られた写真に、

図3に示すような井桁状の4本の直線 $\alpha 1$ ,  $\alpha 2$ ,  $\beta 1$ ,  $\beta 2$ を引いた。該直線上にある結晶粒界の数 $n$ を調べ、各直線ごとに下記式に基づいて結晶粒径 $d$  (単位:  $\mu\text{m}$ ) を算出した。

$$d = L / (n \cdot m)$$

5 [式中、 $L$ は直線の長さ $L$ を示し、 $n$ は直線上の結晶粒界の数 $n$ を示し、 $m$ は光学顕微鏡写真の倍率を示す]

複数本の直線 $\alpha 1$ ,  $\alpha 2$ ,  $\beta 1$ ,  $\beta 2$ それぞれから求めた結晶粒径 $d$ の平均値を該写真(測定箇所)の結晶粒径 $D$ とした。

[X線回折ピーク強度比]

10 スパッタリングターゲットのスパッタリング面を下記に示す条件でX線回折法によって分析し、 $A_g$ のX線回折ピーク強度[(111)面、(200)面、(220)面、(311)面、(222)面、(400)面などのX線回折ピーク強度。単位: counts per second]を測定した。

15 これらX線回折ピークの中で最も大きいものの強度 $X_1$ と、2番目に大きいものの強度 $X_2$ との比( $X_2/X_1$ )をX線回折ピーク強度比とした。

X線回折条件

a) 試験片の前処理

本実験例では試験片の表面が平滑であったため前処理は行わなかった(ただし、試験片表面の切削ひずみの影響を除去したい場合は、表面を湿式研磨後に、希硝酸にてエッチングすることが好ましい)。

b) 分析装置

理学電機(株)製「RINT1500」

c) 分析条件

ターゲット: Cu

25 単色化: モノクロメータ使用によるCuK $\alpha$ 線

ターゲット出力: 50kV-200mA

スリット: 発散 $1^\circ$ , 散乱 $1^\circ$ , 受光0.15mm

走査速度:  $4^\circ/\text{min}$

サンプリング幅:  $0.02^\circ$

測定範囲 ( $2\theta$ ) :  $10 \sim 130^\circ$

[結晶粒径の3次元ばらつき]

円板形状の厚さ10 mmのスパッタリングターゲットを、表面からの深さ2 mm、5 mm、及び8 mmの箇所を輪切り切断した。各切断面から偏ることなく均一に分布した4箇所を選択することによって、合計で12箇所を選択し、各箇所の結晶粒径を上述のようにして求めた。そして得られる値のうち最大のものを $D_{\max}$ 、最小のものを $D_{\min}$ 、平均値を $D_{\text{ave}}$ とし、下記値A1及び値B1を計算し、これら値A1及び値B1のうち大きい方を結晶粒径の3次元ばらつきとした。

$$A1 = (D_{\max} - D_{\text{ave}}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$B1 = (D_{\text{ave}} - D_{\min}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

[X線回折ピーク強度の3次元ばらつき]

前記結晶粒径の3次元ばらつきの場合と同様にして12箇所を選択し、それぞれの箇所のX線回折ピーク強度比 ( $X_2/X_1$ ) を上述のようにして求めた。そして得られる値のうち最大のものを $R_{\max}$ 、最小のものを $R_{\min}$ 、平均値を $R_{\text{ave}}$ とし、下記値A2及び値B2を計算し、これら値A2及び値B2のうち大きい方をX線回折ピーク強度の3次元ばらつきとした。

$$A2 = (R_{\max} - R_{\text{ave}}) / R_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$B2 = (R_{\text{ave}} - R_{\min}) / R_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

## 2) 薄膜

また実験例で得られたスパッタリングターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリング法 [到達真空度:  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr以下 ( $2.7 \times 10^{-4}$  Pa以下)、Arガス圧: 2.0 mTorr (0.27 Pa)、スパッタパワー: 1000 W、極間距離: 55 mm、薄膜形成用基板: ガラス基板 (直径120 mm, 厚さ1 mm)、基板温度: 室温] によって薄膜 (膜厚: 100 nm) を形成した。なおスパッタリングターゲットは、上述したように、結晶粒径及びX線回折ピーク強度比の3次元ばらつきを調べることを目的として所定深さ (実験例では2 mm、5 mm、及び8 mm) のところで切断しているため、該所定深さの箇所が最表面となる3枚のスパッタリングターゲットを用意し、それぞれを用いて薄膜を形成し、得られた薄膜の特性を以下のようにして評価した。

## [成分組成の膜面方向ばらつき]

(I) スパッタリングターゲットのスパッタリング開始面からの深さ 2 mm、5 mm、及び 8 mm となるところから得られる 3 つの薄膜 (直径: 120 mm) に関して、下記に示す条件で X 線マイクロアナリシス分析を行い、合金元素 (Nd など) の含有量の膜面分布を調べた。

## X 線マイクロアナリシス条件

## a) 試験片の前処理

試験片を樹脂に埋め込み、分析面を湿式研磨した。

## b) 分析装置

日本電子 (株) 製「EPMA (WD/ED コンバインマイクロアナライザ) JXA-8900RL」

## c) 分析条件

形式: ステージスキャン

加速電圧: 15 kV

照射電流: 0.2  $\mu$ A

ビーム径: 1  $\mu$ m

時間: 100 ms

点数: 400  $\times$  400

間隔: X: 1.5  $\mu$ m, Y: 1.5  $\mu$ m

(II) 各薄膜における成分組成の膜面方向ばらつきは、次のようにして評価した。すなわち薄膜から偏ることなく 5 箇所を選択し [実験例では、直径 120 mm の円板状薄膜について、直径上の、片端から 10 mm、30 mm、60 mm、90 mm、及び 110 mm となる箇所を選択し]、各箇所の合金元素 (Nd など) の含有量を求めた。そして得られる値のうち最大のものを  $C_{\max}$ 、最小のものを  $C_{\min}$ 、平均値を  $C_{\text{ave}}$  とし、下記値 A 3 及び値 B 3 を計算し、これら値 A 3 及び値 B 3 のうち大きい方を成分組成の膜面方向のばらつきとした。

$$A3 = (C_{\max} - C_{\text{ave}}) / C_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$B3 = (C_{\text{ave}} - C_{\min}) / C_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

## [膜厚の膜面方向ばらつき]



スパッタリング開始面からの深さが2 mm、5 mm、及び8 mmとなるところから得られる3つの薄膜（直径：120 mm）に関して、それぞれ膜厚を測定し、次のようにして各薄膜の膜面方向ばらつきを求めた。

すなわち薄膜から偏ることなく5箇所を選択し〔実験例では、直径120 mmの円板状薄膜について、直径上の、片端から10 mm、30 mm、60 mm、90 mm、及び110 mmとなる箇所を選択し〕、各箇所の膜厚を段差式膜厚計によって測定した。中央（片端から60 mmの箇所）の測定値を $T_{center}$ 、他の箇所 $n$ の測定値を $T_n$ とし、該他の箇所 $n$ の変動量（ $\Delta T_n$ ）を下記式に従って算出した。

$$\Delta T_n = (T_n - T_{center}) / T_{center} \times 100 (\%)$$

#### 実験例 1

Ndを配合したAgをAr雰囲気下で誘導溶解し、鋳型を用いて円柱状に鋳造（冷却速度：0.1～1℃/秒）することによってAg-0.5原子%Nd合金鋳塊を製造した。この円柱状鋳塊を、熱間で、図4（a）に示すようなタップ鍛伸10（温度：700℃、鍛錬比：1.4）と据え込み11（温度：700℃、鍛錬比：1.4）の組み合わせによる熱間鍛造12を1回行い（鍛錬比：1.4×1.4=2.0）、熱処理（温度：550℃、時間：1.5 hr）した。さらに冷間でタップ鍛伸10（鍛錬比：1.4）及び据え込み11（鍛錬比：1.4）の組み合わせによる冷間鍛造12を3回行い〔鍛錬比：（1.4×1.4）<sup>3</sup>=7.5〕、熱処理（温度：550℃、時間：1.5 hr）した。得られた円柱状冷間加工体5を図4（b）に示すように輪切り切断した後、仕上げ機械加工の順に処理することによって、円板形状（直径200 mm、厚さ10 mm）のAg-0.5原子%Nd合金スパッタリングターゲットを製造した。

#### 実験例 2

冷間でのタップ鍛伸と据え込みとからなる鍛造の繰り返し数を2回とする〔鍛錬比：（1.4×1.4）<sup>2</sup>=3.8〕とする以外は、実験例1と同様にした。

#### 実験例 3

図5に従って実験例3の手順を説明する。すなわちNdを配合したAgをAr雰囲気下で誘導溶解し、鋳型を用いて角柱状に鋳造（冷却速度：0.5～1℃/

秒) することによってAg-0.5原子%Nd合金鑄塊31を製造した(図5  
(a) 参照)。この角柱状鑄塊31を、熱間圧延(温度: 650°C、圧下率: 4  
0%)、冷間圧延(圧下率: 50%)、熱処理(温度: 550°C、時間: 1.5  
hr) することによって圧延板32を製造した(図5(b) 参照)。該圧延板か  
5 ら丸抜き切断によって円板を切り取り(図5(c) 参照)、仕上げ機械加工する  
ことによって、円板形状(直径200mm、厚さ10mm)のAg-0.5原  
子%Nd合金スパッタリングターゲット6を製造した。

実験例1~3で得られたスパッタリングターゲットの物性の測定結果及び該ス  
パッタリングターゲットを用いて形成した薄膜の評価結果を下記表1~3及び図  
10 1~図2に示す。実験例1, 2は本発明の実施形態であり、実験例3は比較例で  
ある。

表1

実験例	スパッタリングターゲット									
	スパッタリング開始面 からの深さ (mm)	結晶粒径D( $\mu$ m) —実測値—					X線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ ) —実測結果—			
1	2	17.2	16.5	17.9	17.6	0.23	0.21	0.18	0.20	0.20
	5	16.9	17.4	18.2	16.7	0.19	0.21	0.19	0.22	0.22
	8	17.2	17.8	16.7	18.8	0.22	0.19	0.21	0.20	0.20
2	2	79.2	76.2	78.5	84.0	0.24	0.23	0.20	0.21	0.21
	5	92.3	83.2	90.3	77.5	0.18	0.16	0.20	0.22	0.22
	8	78.4	86.2	89.3	91.5	0.22	0.19	0.22	0.16	0.16
3	2	86.9	68.3	74.8	80.2	0.39	0.42	0.46	0.61	0.61
	5	95.6	96.2	78.2	83.7	0.52	0.42	0.34	0.48	0.48
	8	72.5	69.1	82.4	95.8	0.34	0.45	0.41	0.48	0.48

表2

得られる薄膜の特性 —実測値—															
実験例	スパッタリング 開始面からの 深さ (mm)	膜 厚 [nm]						成分組成: 合金元素 (Nd) の含有量 [原子%]							
		片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離	片端からの 距離		
		10mm	30mm	60mm	90mm	110mm	1.0mm	30mm	60mm	90mm	110mm	1.0mm	30mm	60mm	90mm
1	2	99	103	105	103	100	0.48	0.51	0.52	0.50	0.49	0.47	0.49	0.50	0.49
	5	98	101	103	101	97	0.48	0.51	0.51	0.49	0.47	0.49	0.51	0.49	0.47
	8	97	100	102	100	96	0.49	0.50	0.50	0.50	0.51	0.52	0.52	0.50	0.50
2	2	103	106	108	106	102	0.47	0.49	0.51	0.51	0.49	0.47	0.51	0.51	0.49
	5	96	101	103	101	97	0.48	0.49	0.52	0.49	0.48	0.52	0.52	0.51	0.51
	8	95	99	101	99	96	0.47	0.49	0.50	0.49	0.47	0.50	0.50	0.50	0.48
3	2	90	98	102	98	89	0.38	0.41	0.51	0.45	0.42	0.42	0.45	0.43	0.39
	5	89	99	103	99	91	0.40	0.44	0.50	0.49	0.39	0.42	0.45	0.43	0.39
	8	94	101	105	101	92	0.40	0.45	0.52	0.42	0.38	0.42	0.42	0.42	0.38

得られる薄膜の特性  
—実測値—

表3

実験例	スパッタリングターゲット				薄膜		
	スパッタリング 開始面からの 深さ (mm)	結晶粒径D		X線回折ピーク 強度比( $X_2/X_1$ )	膜厚 膜面方向の変動量 $\Delta T_n$ ( $n=10\text{mm}, 30\text{mm}, 90\text{mm}, 110\text{mm}$ ) (%)	成分組成(Nd)	
		平均 $D_{ave}$ ( $\mu\text{m}$ )	3次元 ばらつき (%)			平均 $C_{ave}$ (原子%)	膜面方向 のばらつき (%)
1	2				-5.7, -1.9, -1.9, -4.8	0.50	4.0
	5	17.4	8	0.20	-4.9, -1.9, -1.9, -5.8	0.49	4.5
	8			15	-4.9, -2.0, -2.0, -5.9	0.50	3.6
2	2				-4.6, -1.9, -1.9, -5.6	0.49	4.9
	5	83.9	10	0.20	-6.8, -1.9, -1.9, -5.8	0.50	3.6
	8			20	-5.9, -2.0, -2.0, -5.0	0.49	2.5
3	2				-11.8, -3.9, -3.9, -12.7	0.43	17.5
	5	80.2	20	0.44	-13.6, -3.9, -3.9, -11.7	0.43	15.7
	8			39	-10.5, -3.8, -3.8, -12.4	0.43	19.8

表 3 から明らかなように、実験例 3（比較例）のスパッタリングターゲットは製造方法が適切ではなく、結晶粒径の 3 次元ばらつきが 20 % と大きく、また X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきが 39 % と大きいため、得られる薄膜においても膜厚の変動量 ( $\Delta T_n$ ) が最大で -12.7 % (深さ = 2 mm)、-13.6 % (深さ = 5 mm)、-12.4 % (深さ = 8 mm) と大きくなっており、成分組成のばらつきも 17.5 % (深さ = 2 mm)、15.7 % (深さ = 5 mm)、19.8 % (深さ = 8 mm) と大きくなっている。

これに対して実験例 1 及び 2（本発明の実施例）のスパッタリングターゲットは適切な方法で製造されており、結晶粒径の 3 次元ばらつきが小さく、また X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきも小さいため、得られる薄膜においても、スパッタリング開始面からの深さを問わず、膜厚の膜面方向変動量が小さく、成分組成の膜面方向ばらつきも小さくなっている。従ってスパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、膜厚及び成分組成が膜面方向で均一な薄膜を継続して安定して得ることができる。さらには膜厚の膜面方向変動量及び成分組成の膜面方向ばらつきも、実験例 3 に比べて著しく小さくなっている。

特に実験例 1 では冷間鍛造時の鍛錬比をさらに適切な範囲に設定しているために、結晶粒径の値及びその 3 次元ばらつきをより小さくできており、また X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきもより小さくできており、スパッタリング開始面からの深さが異なることによる膜厚及び成分組成のばらつきの変動をさらに抑制できる（図 1、2 参照）。

#### 実験例 4～6

Ag-0.5 原子%Nd 合金铸塊に代えて Ag-0.7 原子%Nd-0.9 原子%Cu 合金铸塊を用いる以外は、上記実験例 1～3 と同様にした。実験例 4 は実験例 1 の変更例であり、実験例 5 は実験例 2 の変更例であり、実験例 6 は実験例 3 の変更例である。従って、実験例 4、5 は本発明の実施例であり、実験例 6 は比較例である。

測定及び評価結果を表 4 に示す。

表4

実験例	スパッタリングターゲット				薄膜			
	スパッタリング開始面からの深さ (mm)	結晶粒径D		X線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )	膜厚 膜面方向の変動量 $\Delta T_n$ ( $\mu=10\text{mm}$ ; $30\text{mm}$ , $90\text{mm}$ , $110\text{mm}$ ) (%)	成分組成		
		平均 $D_{\text{ave}}$ ( $\mu\text{m}$ )	3次元ばらつき (%)			Nd	Cu	
4	2			3次元ばらつき (%)	-4.8, -2.0, -2.0, -4.5	平均 $C_{\text{ave}}$ (原子%)	膜面方向のばらつき (%)	膜面方向のばらつき (%)
	5	15.6	7	平均 $R_{\text{ave}}$	-5.2, -1.9, -1.9, -4.7	0.68	2.2	2.8
	8			15	-5.3, -1.9, -1.9, -4.9	0.68	3.2	3.3
5	2				-5.2, -2.0, -2.0, -5.0	0.71	2.9	3.1
	5	78.9	10	18	-5.1, -1.9, -1.9, -4.8	0.70	3.8	3.5
	8				-5.6, -2.1, -2.1, -6.4	0.71	3.3	3.2
6	2				-11.3, -3.5, -3.6, -10.9	0.69	4.1	3.9
	5	82.4	21	38	-13.5, -3.6, -3.6, -11.4	0.64	13.4	12.5
	8				-12.9, -3.8, -3.7, -12.7	0.62	14.6	14.2
						0.64	15.2	18.3

実験例 6（比較例）のスputタリングターゲットは結晶粒径と X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきが大きいいため、得られる薄膜においても、膜厚の膜面方向変動量と成分組成の膜面方向ばらつきが大きくなっている。

これに対して実験例 4 と実験例 5（本発明の実施例）のスputタリングターゲットは結晶粒径と X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきが小さいため、得られる薄膜においても、膜厚の膜面方向変動量と成分組成の膜面方向ばらつきが小さくなっており、さらにスputタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、膜厚と成分組成が膜面方向で均一な薄膜を継続して安定して得ることができる。

#### 実験例 7～9

Ag-0.5 原子%Nd 合金铸塊に代えて純 Ag 铸塊を用いる以外は、上記実験例 1～3 と同様にした。実験例 7 は実験例 1 の変更例であり、実験例 8 は実験例 2 の変更例であり、実験例 9 は実験例 3 の変更例である。

測定及び評価結果を表 5 に示す。



表5

実験例	スパッタリングターゲット				薄膜	
	スパッタリング 開始面からの 深さ (mm)	結晶粒径D		X線回折ピーク 強度比( $X_2/X_1$ )	膜厚	
		平均 $D_{ave}$ ( $\mu m$ )	3次元 ばらつき (%)		平均 $R_{ave}$	膜面方向の変動量 $\Delta T_n$ ( $n=10mm, 30mm, 90mm, 110mm$ ) (%)
7	2	23.5	12	18	0.20	-5.4, -2.2, -2.1, -5.1
	5					-5.6, -2.0, -1.9, -4.8
	8					-5.7, -2.1, -2.2, -5.0
8	2	88.6	14	23	0.22	-5.6, -2.1, -2.0, -5.0
	5					-5.3, -2.0, -2.2, -4.9
	8					-5.9, -2.1, -2.2, -5.3
9	2	104.7	26	43	0.51	-13.8, -3.8, -4.0, -14.5
	5					-14.8, -3.6, -3.9, -13.7
	8					-14.5, -4.1, -3.7, -15.1

実験例 9（比較例）のスパッタリングターゲットは結晶粒径と X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきが大きいいため、得られる薄膜においても、膜厚の膜面方向変動量が大きくなっている。

5      これに対して、実験例 7 と実験例 8（本発明の実施例）のスパッタリングターゲットは結晶粒径と X 線回折ピーク強度比の 3 次元ばらつきが小さいため、得られる薄膜においても、膜厚の膜面方向変動量が小さくなっており、さらにスパッタリングターゲットの使用開始から終了に至るまで、膜厚が膜面方向で均一な薄膜を継続して安定して得ることができる。

10      添付図面を参照して本発明を完全に説明したが、当業者にとって種々の変更及び変形が可能である。従って、そのような変更及び変形は本発明の意図及び範囲から離れない限り、本発明に含まれると解釈されなければならない。

## 請求の範囲

1. Ag系スパッタリングターゲットであって、

結晶粒径の3次元ばらつきが18%以下であり、

前記結晶粒径の3次元ばらつきの測定は、

5 前記スパッタリングターゲットをスパッタリング開始面に対して平行な面で切断して複数のスパッタリング面を露出させ、

前記露出させたスパッタリング面毎に複数箇所を選択し、

全ての前記露出させたスパッタリング面の全ての前記選択箇所の結晶粒径Dを以下のi) からiv) により測定し、

10 i) 前記選択箇所の光学顕微鏡写真を撮影し、

ii) 得られた写真に格子状に4本以上の複数本の直線を引き、

iii) これらの直線上にある結晶粒界の数nを調べ、直線毎に以下の式に基づいて結晶粒径d (単位:  $\mu\text{m}$ ) を算出し、

$$d = L / (n \cdot m)$$

15 L: 前記直線の長さ

n: 前記直線上の結晶粒界の数

m: 前記光学顕微鏡写真の倍率

iv) 前記複数本の直線について求めた前記結晶粒径dの平均値である該選択箇所の結晶粒径Dを算出し、

20 全ての前記露出されたスパッタリング面の全ての前記選択箇所の前記結晶粒径Dの測定結果に基づいて、以下の式により値A1及び値B1を算出し、

$$A1 = (D_{\max} - D_{\text{ave}}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$$B1 = (D_{\text{ave}} - D_{\min}) / D_{\text{ave}} \times 100 (\%)$$

$D_{\max}$ : 全選択箇所の結晶粒径Dの最大値

25  $D_{\min}$ : 全選択箇所の結晶粒径Dの最小値

$D_{\text{ave}}$ : 全選択箇所の結晶粒径Dの平均値

かつ、これら値A1及び値B1のうち大きい方を前記結晶粒径の3次元ばらつきとして選択する

Ag系スパッタリングターゲット。

2. 前記平均結晶粒径 $D_{ave}$ が $100\mu m$ 以下であり、前記最大結晶粒径 $D_{max}$ が $120\mu m$ 以下である、請求項1に記載のAg系スパッタリングターゲット。

5 3. Ag系スパッタリングターゲットであって、  
X線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )の3次元ばらつきが35%以下であり、  
前記X線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )の3次元ばらつきの測定は、  
前記スパッタリングターゲットをスパッタリング開始面に対して平行な面で切  
断して複数のスパッタリング面を露出させ、

10 前記露出させたスパッタリング面毎に複数箇所を選択し、  
全ての前記露出させたスパッタリング面の全ての前記選択箇所におけるAgの  
X線回折ピーク強度を測定し、

各選択箇所について、最も大きいAgのX線回折ピーク強度 $X_1$ の2番目に大  
きいAgのX線回折ピーク強度 $X_2$ に対する比であるX線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )を算出し、  
15

全ての前記露出させたスパッタリング面の全ての前記選択箇所における前記X  
線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )に基づいて、以下の式により値A2及び値B  
2を計算し、

$$A2 = (R_{max} - R_{ave}) / R_{ave} \times 100 (\%)$$

20 
$$B2 = (R_{ave} - R_{min}) / R_{ave} \times 100 (\%)$$

$R_{max}$ : 全選択箇所のX線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )の最大値

$R_{min}$ : 全選択箇所のX線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )の最小値

$R_{ave}$ : 全選択箇所のX線回折ピーク強度比( $X_2/X_1$ )の平均値

かつ、これら値A2及び値B2のうち大きい方を前記X線回折ピーク強度比  
25 ( $X_2/X_1$ )の3次元ばらつきとして選択する、  
ことを特徴とする、Ag系スパッタリングターゲット。

4. 円板形状である、請求項1から請求項3のいずれかに記載のAg系スパッタリングターゲット。

5. 希土類金属を含有するA g合金で形成されている、請求項1から請求項4のいずれかに記載のA g系スパッタリングターゲット。

5        6. 希土類金属の含有量が5原子%以下（0原子%を含まない）である、請求項5に記載のA g系スパッタリングターゲット。

7. 請求項1から請求項6のいずれかに記載のA g系スパッタリングターゲットの製造方法であって、

10        A g系円柱体を円柱形態を維持しながら軸方向に冷間で鍛伸し、  
得られる鍛伸体を円柱形態を維持しながら軸方向に冷間で据え込む工程からなる冷間鍛造を1回又は複数回行い、  
得られる円柱状冷間加工体を熱処理した後、輪切り切断する  
A g系スパッタリングターゲットの製造方法。

15

8. 請求項1から請求項6のいずれかに記載のA g系スパッタリングターゲットを使用したスパッタリングにより基板に薄膜を形成する、A g系薄膜の製造方法。

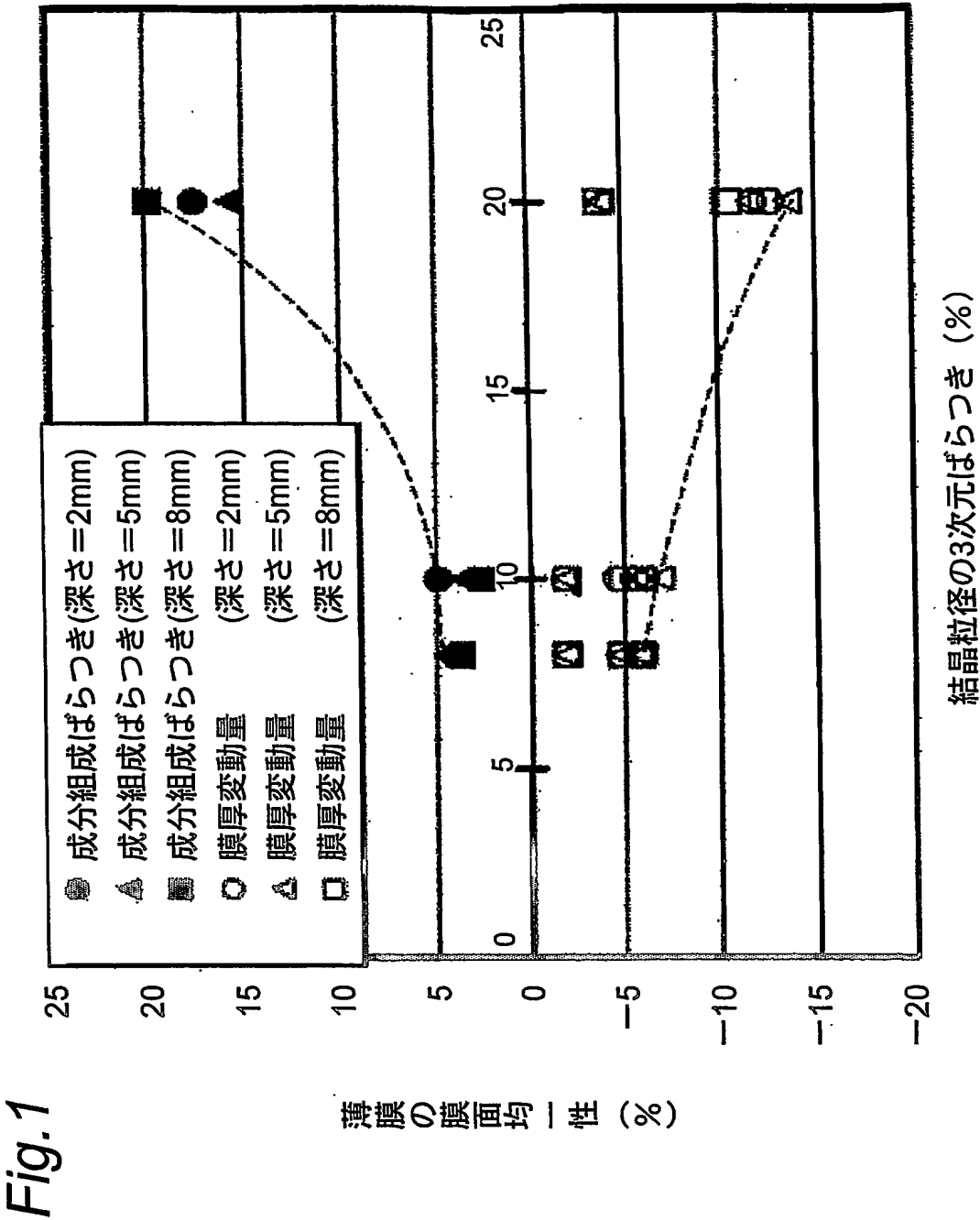
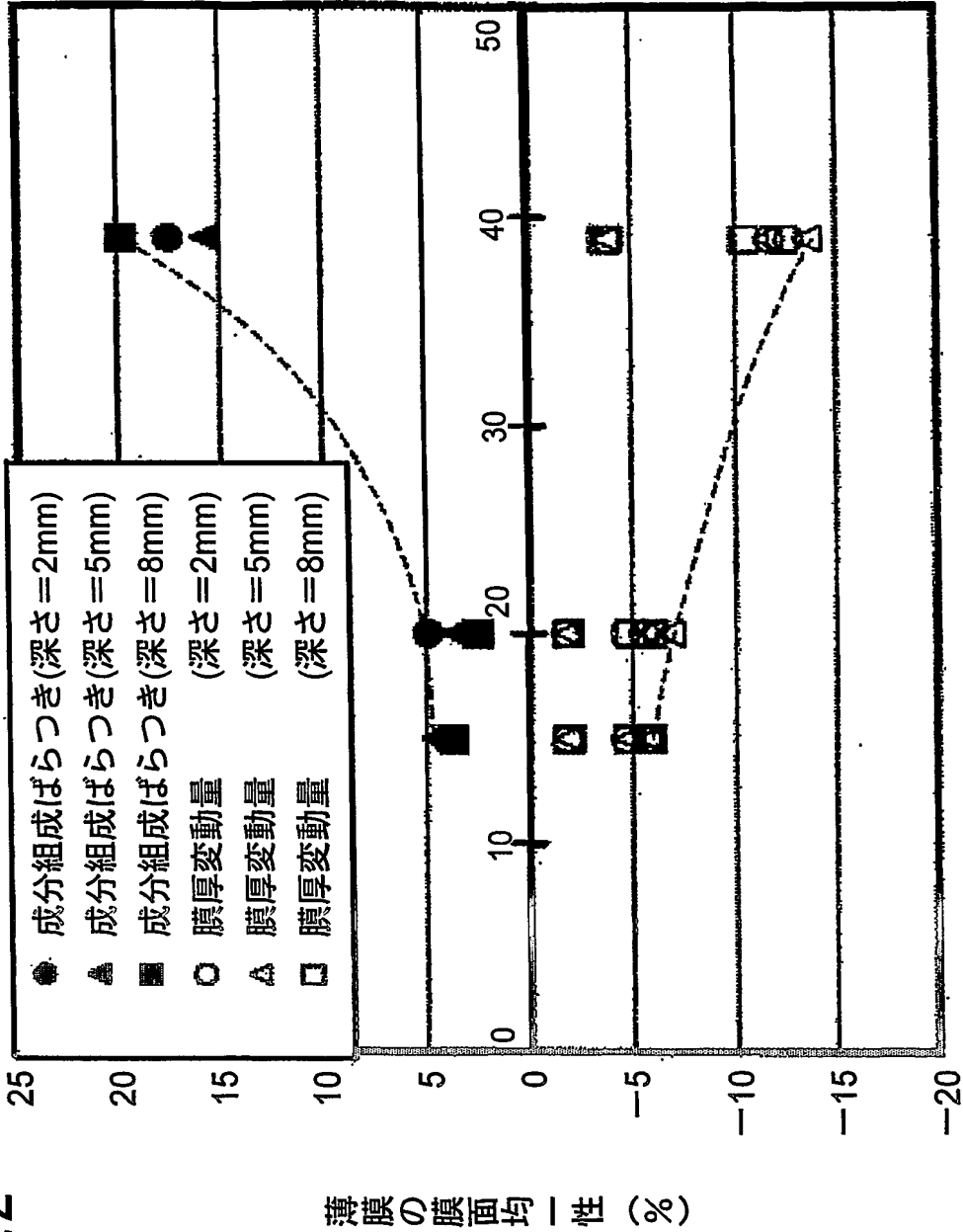


Fig.2



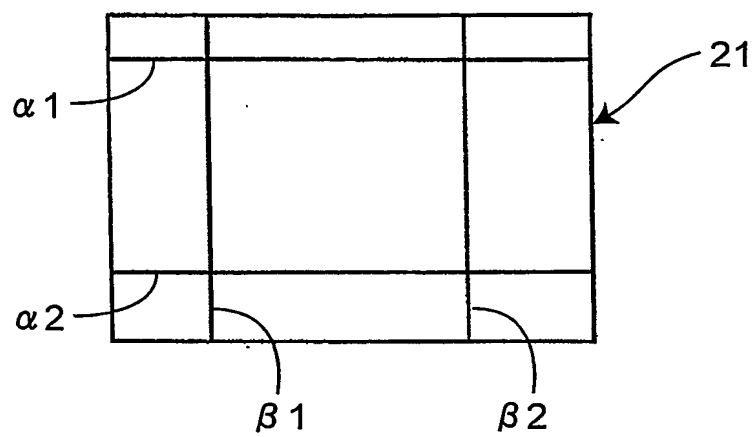
*Fig.3*



Fig. 4A

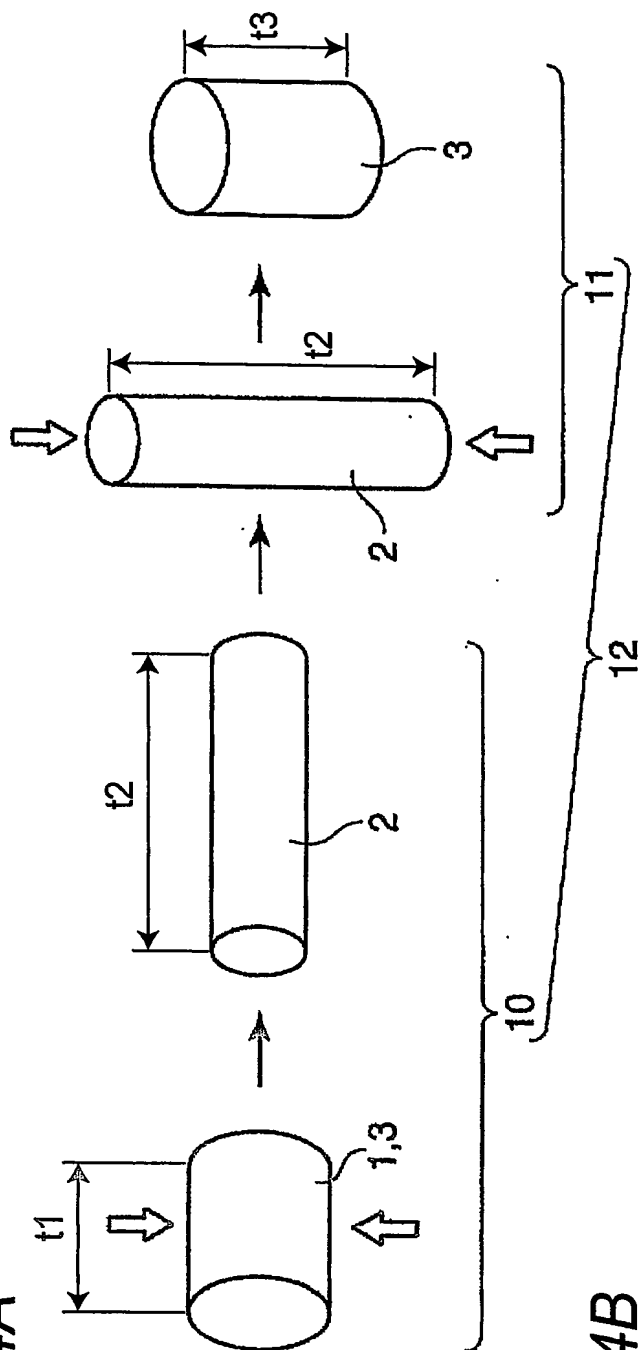
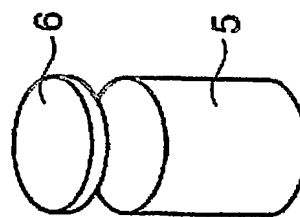
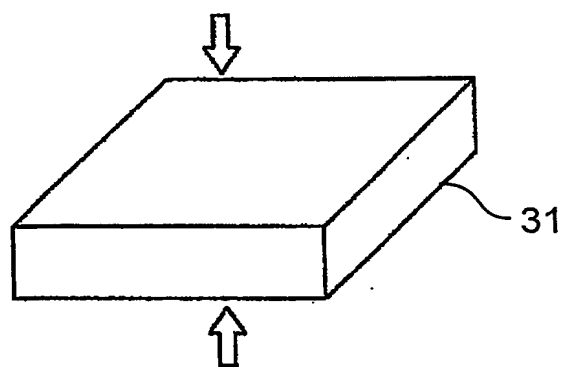
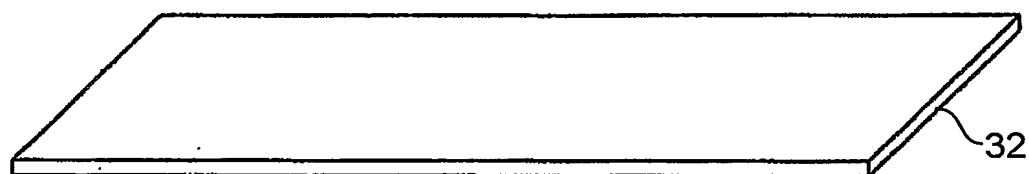
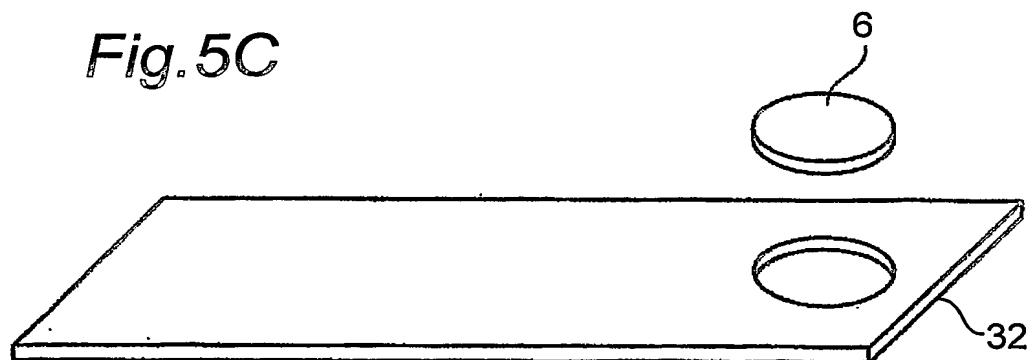


Fig. 4B



*Fig.5A**Fig.5B**Fig.5C*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010380

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22C5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22C5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-113433 A (Hitachi Metals, Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	1-6, 8 7
X Y	JP 2003-89830 A (Hitachi Metals, Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-6, 8 7
X Y	JP 2003-34828 A (Kobe Steel, Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims; Par. No. [0043] (Family: none)	1-6, 8 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 October, 2004 (19.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010380

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-76955 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 23 March, 2001 (23.03.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0010] (Family: none)	7
Y	WO 2001/012358 A1 (Sumitomo Titanium Corp.), 22 February, 2001 (22.02.01), Claims (Family: none)	7
Y	JP 6-264232 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims (Family: none)	7
P,A	JP 2004-43868 A (Hitachi Metals, Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2004-84065 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 18 March, 2004 (18.03.04), Full text & WO 2004/001093 A1	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 14 / 34, C 22 C 5 / 06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 14 / 34, C 22 C 5 / 06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-113433 A(日立金属株式会社)2003.04.18, 特許請求の範囲,【0023】(ファミリーなし)	1-6, 8 7
X Y	JP 2003-89830 A(日立金属株式会社)2003.03.28, 特許請求の範囲,【0021】(ファミリーなし)	1-6, 8 7
X Y	JP 2003-34828 A(株式会社神戸製鋼所)2003.02.07, 特許請求の範囲,【0043】(ファミリーなし)	1-6, 8 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

4 G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-76955 A(株式会社日鉱マテリアルズ)2001.03.23, 特許請求の範囲,【0008】-【0010】(ファミリーなし)	7
Y	WO 2001/012358 A1(住友チタニウム株式会社)2001.02.22, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	7
Y	JP 6-264232 A(日鉱金属株式会社)1994.09.20, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	7
P, A	JP 2004-43868 A(日立金属株式会社)2004.02.12, 全文(ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2004-84065 A(株式会社コベルコ科研)2004.03.18, 全文& WO 2004/001093 A1	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**